



## Verfahren zur Herstellung von Polyalkylethern

**Patent number:** DE4222183  
**Publication date:** 1994-01-13  
**Inventor:** BEHR ARNO DR (DE); SCHMIDKE HEIKO (DE); LOHR CHRISTOPH DR (DE); SCHNEIDER MICHAEL (DE)  
**Applicant:** HENKEL KGAA (DE)  
**Classification:**  
- international: (IPC1-7): C07C43/10; C07C41/06  
- european: C07C41/06; C07C43/13; C10L1/18B  
**Application number:** DE19924222183 19920706  
**Priority number(s):** DE19924222183 19920706

**Also published as:**

 WO9401389 (A1)  
 EP0650470 (A1)

**Report a data error here**

**Abstract of DE4222183**

The invention concerns a method of preparing polyol alkyl ethers by reacting, under mild conditions and in the presence of acid catalysts, polyhydroxy compounds selected from the group comprising (a) alkylene glycols, (b) glycerin, (c) oligoglycerins, (d) trimethylolpropane, (e) pentaerythrite, (f) 1,12-dodecanediol and (g) sorbitol with olefins of formula (I), in which R<1> is a straight-chain or branched-chain alkyl group with 1 to 6 carbon atoms and R<2> is hydrogen or also an alkyl group with 1 to 6 carbon atoms.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 42 22 183 A 1

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C 07 C 43/10  
C 07 C 41/06

②1 Aktenzeichen: P 42 22 183.8  
②2 Anmeldetag: 6. 7. 92  
④3 Offenlegungstag: 13. 1. 94

DE 42 22 183 A 1

⑦1 Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:  
Behr, Arno, Dr., 4000 Düsseldorf, DE; Schmidke,  
Heiko, 4010 Hilden, DE; Lohr, Christoph, Dr., 4600  
Dortmund, DE; Schneider, Michael, 5620 Velbert, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Polyalkylethern

⑤7 Polyalkylether lassen sich herstellen, indem man unter milden Bedingungen Polyhydroxyverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe, die von

- a) Alkylenglycolen,
- b) Glycerin,
- c) Oligoglycerinen,
- d) Trimethylolpropan,
- e) Pentaerythrit,
- f) 1,12-Dodecandiol und
- g) Sorbit

gebildet wird, in Gegenwart von sauren Katalysatoren mit Olefinen der Formel (I) umgesetzt,



in der R<sup>1</sup> für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder ebenfalls einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht.

DE 42 22 183 A 1

## Beschreibung

## Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyolalkylethern durch sauer katalysierte Umsetzung von Verbindungen, die mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisen, mit kurzkettigen Olefinen.

## Stand der Technik

Polyolalkylether, wie beispielsweise Glycerin- oder Trimethylolpropanether, stellen wichtige Rohstoffe für die Herstellung von Netzmitteln [US 2 932 670], Emulgatoren [DE 11 00 035 A1] oder Kalkseifendispergatoren [US 3 350 460] dar.

Während die Herstellung langkettiger Produkte üblicherweise über den Weg der WILLIAMSON'schen Ethersynthese erfolgt, sind Verfahren zur Herstellung kurzkettiger Species mit erheblichen Schwierigkeiten belastet.

Klassische Methoden zur Herstellung von Dialkylethern gehen von Alkoholen aus, die in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure unter drastischen Bedingungen umgesetzt werden. Die selektive Herstellung von gemischten Dialkylethern ist auf diese Weise nicht möglich; zudem werden durch Eliminierung leicht Olefine als unerwünschte Nebenprodukte gebildet [Organikum, VEB Verlag der Wissenschaften, 15. Aufl., Berlin, 1977, S. 244f].

Von Takana et al. ist aus Tetrahedr. Lett., 29, 1823 (1988) ein Verfahren zur Herstellung von Glycerin-tert.-Butylether bekannt, bei dem man Glycerinacetal mit dem selbstentzündlichen Trimethylaluminium umgesetzt. Dishong et al. beschreiben in J. Am. Chem. Soc. 105, 586 (1983) eine zweistufige Synthese ausgehend von tert.-Butanol und dem hochgiftigen Epichlorhydrin. Montanari und Tundo berichten schließlich in J. Org. Chem. 47, 1298 (1982) über die Herstellung von Glycerin-tert.-Butylether durch Umsetzung des nur sehr schwer zugänglichen tert.-Butylglycidylethers mit Ameisensäure.

Die Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polyolalkylethern zur Verfügung zu stellen, das frei von den geschilderten Nachteilen ist.

## Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyolalkylethern, bei dem man Polyhydroxyverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe, die von

- a) Alkylenglycolen,
- b) Glycerin,
- c) Oligoglycerinen,
- d) Trimethylolpropan,
- e) Pentaerythrit,
- f) 1,12-Dodecandiol und
- g) Sorbit

gebildet wird, in Gegenwart von sauren Katalysatoren bei Temperaturen von 50 bis 120°C und Drücken von 5 bis 25 bar mit Olefinen der Formel (I) umgesetzt,



in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und  $R^2$  für Wasserstoff oder ebenfalls einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich Polyhydroxyverbindungen mit kurzkettigen  $\alpha$ -Olefinen in Gegenwart schwach saurer Katalysatoren unter milden Reaktionsbedingungen und in hohen Ausbeuten verestern lassen.

Unter Alkylenglycolen sind in diesem Zusammenhang Ethylenglycol, Propylenglycol und deren höhere Homologen mit einem durchschnittlichen Kondensationsgrad von 2 bis 12 zu verstehen.

Oligoglycerine, die im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens als Polyhydroxyverbindungen in Betracht kommen, stellen Eigenkondensationsprodukte des Glycerins dar und können ebenfalls einen durchschnittlichen Kondensationsgrad von 2 bis 5 aufweisen.

Typische Beispiele für kurzkettige Olefine, die im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden können, sind Propen sowie die isomeren Butene, Pentene, Hexene, Heptene, Octene und insbesondere Isobuten.

Das molare Einsatzverhältnis von Polyhydroxyverbindung und Olefin kann dabei 1 : 1 bis 1 : 10 betragen. Als optimal hat es sich erwiesen, die Reaktionspartner in einem solchen Verhältnis einzusetzen, daß auf jeweils ein Mol Hydroxylgruppen in der Polyhydroxyverbindung 1,1 bis 2 Mol Olefin entfällt.

Die sauren Katalysatoren können im Reaktionsgemisch löslich oder unlöslich sein. Typische Beispiele für homogene, lösliche Katalysatoren sind p-Toluolsulfonsäure, Sulfoessigsäure, Sulfobernsteinsäure, Sulfotriacetin und Dodecylbenzolsulfonsäure.

Typische Beispiele für unlösliche Katalysatoren sind saure Ionenaustauscher wie etwa Amberlyst® 15 oder Dowex® 50W x 2. Des weiteren kommen als heterogene Katalysatoren Zeolithe in Betracht, die natürlicher oder synthetischer Herkunft sein können. Typische Beispiele sind die natürlich vorkommenden Mineralien Clinoptilolith, Erionit oder Chabasit. Bevorzugt sind jedoch synthetische Zeolithe, beispielsweise

Zeolith X  $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264 \text{ H}_2\text{O}$

Zeolith Y  $\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 250 \text{ H}_2\text{O}$

Zeolith L  $\text{K}_9[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}] \cdot 22 \text{ H}_2\text{O}$

Mordenit  $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$

und insbesondere Zeolith A  $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27 \text{ H}_2\text{O}$ .

Die Einsatzmenge der sauren Katalysatoren kann dabei 0,1 bis 3, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% — bezogen auf Polyhydroxyverbindung — betragen.

Die Umsetzung kann unter milden Reaktionsbedingungen, d. h. bei Temperaturen von 50 bis 120, vorzugsweise 70 bis 90°C und Drücken von 5 bis 25, vorzugsweise 10 bis 15 bar innerhalb von 10 bis 25 h durchgeführt werden. Falls gewünscht, kann das rohe Umsetzungsprodukt anschließend destillativ gereinigt werden, wobei der Einsatz von Kurzweg-, Fallfilm- oder Dünnschichtverdampfern bevorzugt ist.

#### Gewerbliche Anwendbarkeit

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polyolalkylether können als Lösungsmittel bzw. Lösungsvermittler, beispielsweise in Reinigungsmitteln, Farben und Lacken sowie als Treibstoffadditive zur Verbesserung der Klopfestigkeit von Ottomotorenbenzin eingesetzt werden.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

In einem 1-l-Autoklaven wurden 98 g (1 mol) Glycerin und 760 mg (2 mmol) p-Toluolsulfonsäure vorgelegt und bei einer Temperatur von 90°C und einem Druck von 10 bar mit 268 g (4,8 mol) Isobuten umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 1 h wurde der Reaktor abgekühlt und entspannt. Es wurden 216 g Glycerin-tert. Butylether erhalten, in dem noch geringe Mengen gelöstes Isobuten enthalten waren.

Das Rohprodukt wurde in eine Kurzwegdestillationsapparatur überführt. Bei einer Manteltemperatur von 200°C und einem verminderten Druck von 0,001 mbar wurden 164,8 g eines klaren Destillats und 44,5 g gelbgefärbten Sumpfproduktes erhalten. Die Zusammensetzung der Fraktionen ist Tab. 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Fraktionen

Komponente	<u>Destillat</u>	<u>Sumpf</u>
	Gew. - %	Gew. - %
Triether	16	0
Diether	67	55
Monoether	15	31
Glycerin	2	14

##### Beispiel 2

Beispiel 1 wurde unter Einsatz von 1 g saurem Ionenaustauscher (Amberlyst®, Fa. Fluka) wiederholt, der nach Abschluß der Reaktion abfiltriert wurde. Die Zusammensetzung des Glycerin-tert. Butylethers nach der Destillation ist in Tab. 2 zusammengefaßt:

Tabelle 2

Zusammensetzung der Fraktionen

Komponente	<u>Destillat</u> Gew.-%	<u>Sumpf</u> Gew.-%
Triether	17	0
Diether	69	54
Monoether	12	30
Glycerin	2	16

Beispiel 3

Beispiel 1 wurden unter Einsatz von 120 g (1 mol) Trimethylolpropan und 1 g Sulfobernsteinsäure wiederholt. Die Zusammensetzung des Trimethylolpropan-tert. Butylethers nach der Destillation ist in Tab. 3 zusammengefaßt:

Tabelle 3

Zusammensetzung der Fraktionen

Komponente	<u>Destillat</u> Gew.-%	<u>Sumpf</u> Gew.-%
Triether	10	1
Diether	73	62
Monoether	15	26
TMP	2	11

Beispiel 4

Beispiel 1 wurden unter Einsatz von 136 g (1 mol) Pentaerythrit, 336 g (6 mol) Isobuten und 1,5 g Dodecylbenzolsulfonsäure wiederholt. Die Zusammensetzung des Pentaerythrit-tert. Butylethers nach der Destillation ist in Tab. 4 zusammengefaßt:

Tabelle 4

## Zusammensetzung der Fraktionen

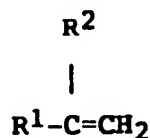
Komponente	<u>Destillat</u>	<u>Sumpf</u>
	Gew.-%	Gew.-%
Tetraether	4	0
Triether	10	5
Diether	58	54
Monoether	23	25
Pentaerythrit	5	16

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyolalkylethern, bei dem man Polyhydroxyverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe, die von

- a) Alkylenglycolen,
- b) Glycerin,
- c) Oligoglycerinen,
- d) Trimethylolpropan,
- e) Pentaerythrit,
- f) 1,12-Dodecandiol und
- g) Sorbit

gebildet wird, in Gegenwart von sauren Katalysatoren bei Temperaturen von 50 bis 120°C und Drücken von 5 bis 25 bar mit Olefinen der Formel (I) umsetzt,



(I)

in der R<sup>1</sup> für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder ebenfalls für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Olefin Isobuten einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man im Reaktionsgemisch lösliche saure Katalysatoren ausgewählt aus der Gruppe, die von p-Toluolsulfonsäure, Sulfoessigsäure, Sulfobernsteinsäure, Sulfotriacetin und Dodecylbenzolsulfonsäure gebildet wird, einsetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man im Reaktionsgemisch unlösliche saure Ionenaustauscher oder Zeolithe als Katalysatoren einsetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polyhydroxyverbindungen und die Olefine im molaren Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 10 einsetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die sauren Katalysatoren in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-% — bezogen auf Polyhydroxyverbindung — einsetzt.

- Leerseite -